

AF

4

②日本分類
12 A 41

日本国特許庁

①特許出願公告

昭44-19686

⑩特許公報

④公告 昭和44年(1969)8月26日

発明の数 1

(全5頁)

1

④金属板の保護皮膜形成法

⑥特 願 昭41-35456
 ⑥出 願 昭41(1966)6月3日
 ⑥発 明 者 宮本安
 下松市西郷58の8
 同 神田勝美
 下松市西郷井1950
 ⑥出 願 人 東洋鋼板株式会社
 東京都千代田区霞が関1の4の3
 代 表 者 横山金三郎
 代 理 人 弁理士 小林正

発明の詳細な説明

本発明は鋼板や金属板表面に耐食性や加工性、
 脱脂性および塗料密着性にすぐれた保護皮膜を形
 成せしめることを目的として、水溶性または水分
 散性の珪酸あるいは珪酸塩と水酸化リチウムおよ
 び水溶性または水分散性の有機高分子からなる水
 溶液中で鋼板あるいは金属板を処理する方法に関
 するものである。

一般に鋼板あるいはスズ、亜鉛、ニッケル、ク
 ロム、アルミニウムやその合金類をメッキした鋼
 板、あるいはクロム酸またはリン酸などで処理さ
 れた鋼板や金属板は空気中の湿気、酸素、亜硫酸
 ガスあるいは塩水などで侵襲されて、表面の金属あ
 るいは地鉄が腐食されるとか、さらにそれらを防
 錆のために塗装した場合に塗膜密着性が悪いなど
 の欠点を有する。

これらの改良の手段としてブリキまたは亜鉛鉄
 板には耐食性向上のためにリン酸塩処理やクロメ
 ーティング処理を施すことは古くから広く行われ、さら
 に亜鉛鉄板には日本特許、出願公告昭38-20
 952に見られる有機高分子と珪酸ソーダを含む
 溶液で処理する方法がある。しかしこれらの耐食
 性は必ずしも十分とはいえず、耐食性を上げるた
 めに処理を強くすると、塗装に際して塗膜が剥離
 しやすくなり、プレス油を塗油し加工後の脱脂性

2

も悪くなる。また、それらの処理方法は、それぞれ
 特定の被処理体に対してのみ効果があり普遍的な
 適用は困難である。一方金属表面への保護被覆形
 成法として無機質に水酸化リチウムとコロイド
 状シリカを加えた組成物塗布の日本特許出願公告
 昭38-20484があるが、その塗膜の厚さは
 一般に約3ミル(約75ミクロン)もあり、耐食
 性には優れる反面、塗膜の密着性や可撓性は不十
 分であり、硬くもろく加工性は殆んどないため、
 この組成物による被覆物をさらに折り曲げると
 か、深絞り加工を行うことは困難で、金属板の
 ように処理後加工される用途には不適合であり、
 塗料の密着性も劣る。

なお、クロムメッキあるいはクロム酸で処理さ
 れた鋼板は、その被膜厚みが0.01~0.1ミ
 クロンと非常に薄いため、耐食性が劣り、このよ
 うに塗膜密着性や加工性が良く、しかも耐食性が
 非常に優れた処理方法は未だ見出されていなかった。

本発明は、これらのすべての欠点を解消し、か
 つ鋼板および各種金属板のいずれにも適用できる
 もので、本発明による簡単な処理によつて、鋼板
 や金属板の耐食性は著るしく向上すると共に、折
 り曲げや深絞りの加工性および塗料密着性、脱脂
 性にすぐれた皮膜が形成される。

その方法は水溶性または水分散性の珪酸ある
 いは珪酸塩と水酸化リチウムからなるリチウムシリ
 ケートと、水溶性または水分散性の有機高分子と
 を含む水溶液中に金属板を浸漬、スプレーある
 いはロールコートし、必要に応じてロールでしほり
 乾燥するような極めて簡単な処理方法で、金属板
 表面に耐食性、塗料密着性および加工性にすぐれ
 た約0.05ミクロンないし5ミクロンの保護皮
 膜が形成されるものである。

処理される金属板としては、鋼板、亜鉛板、ア
 ルミニウム板などのほか、スズ、ニッケル、クロ
 ム、亜鉛、アルミニウムなどや、それらの合金類
 をメッキした鋼板、さらに前記のそれぞれにクロ

(2)

特公 昭44-19686

3

ム酸処理あるいはリン酸処理をほどこしたもののなどに適用が可能である。

本発明の内容を具体的に述べると次の通りである。

本発明において使用されるリチウムシリケートは水溶性または水分散性であつて、その成分は水酸化リチウムと水溶性または水分散性の珪酸あるいは珪酸塩からなり、珪酸塩には珪酸ナトリウム、珪酸カリウムなどが含まれる。また有機高分子は水溶性であるが、 $-NH_2$ 、 $-COOH$ 、 $-OH$ 基などの基をもつ天然あるいは合成の有機高分子で水とエマルジョンを形成することができるものも含まれる。すなわち、(1)天然ゴムであるアラビヤゴム、トラガントゴムなど、(2)繊維素誘導体であるカルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロースのアルカリ塩など、(3)その他天然の有機高分子で蛋白質であるニカワ、ゼラチン、アルギン酸ナトリウムなど、(4)ポリアクスル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミドの部分加水分解物、ポリアクリル酸メチルの部分加水分解物、(5)アクリル酸メチルとメタクリル酸との共重合物、アクリルアミドと酢酸ビニルとの共重合物、(6)ポリビニルアルコールなどが含まれる。

これらの組成として、前記のリチウムシリケートは2~500 g/lの濃度範囲が適当である。その濃度が2 g/l以下であると耐食性や脱脂性向上の効果が認められず、500 g/l以上では加工性および塗膜密着性が低下して好ましくない。また珪酸塩あるいは珪酸と水酸化リチウムの混合割合については、モル比で珪酸または珪酸塩：水酸化リチウム=20：1~1：1の範囲内が処理に対して効果的である。この割合よりも水酸化リチウムが少い場合は耐食性が著るしく劣る傾向があり、脱脂性も向上しない。またこの範囲よりも多い場合は塗膜密着性が低下する。

所要の組成の水溶性または水分散性リチウムシリケートを実際に作るには、珪酸または珪酸塩として市販の珪酸ゾル（スノーテックス、日産化学株式会社製、SiO₂として20%を含む）あるいは珪酸ナトリウム、珪酸カリウムなどと、水酸化リチウム（石津製薬株式会社製）を所要のモル比になるように、それぞれ重量を計り、混合して作る。さらにすでに混合されて市販されているリチウムシリケート（珪酸：水酸化リチウムのモル比4：1、固形分23%、本荘亜鉛株式会社製）

4

をそのまま希釈して使用することもできる。

水溶性または水分散性の有機高分子の添加は加工性と塗料密着性を向上させるが、その濃度は1~100 g/lが適当である。1 g/l以下ではその効果はなく、100 g/l以上では効果は飽和点に達し、経済性の点からも不利となり、乾燥の点からも好ましくない。

上記リチウムシリケート：有機高分子の割合としては、重量比で100：1~1：1の範囲内が適当である。この割合よりも有機高分子が多い場合は耐食性が向上しないのみならず、ゼラチンやニカワなどでは耐食性がかえつて低下する。またこの範囲よりも少いと、リチウムシリケートの働きで耐食性は向上する反面、加工性が低下して、深絞りとか、折り曲げの加工により保護皮膜が剥離される。

処理液の温度としては30~70℃が最適である。30℃以下でも差しつかえはないが、乾燥に長時間を要する。一方70℃以上になると、水の蒸発が激しく、濃度調整上の問題がでてくる。また乾燥には、有機高分子の濃度の高い場合や形成した皮膜が厚い場合には強制乾燥の方が好ましい。

形成される乾燥皮膜厚みとしては0.05~5μが耐食性、塗料密着性、加工性、脱脂性の何れをも満足させる。

0.05μ以下の膜厚では耐食性、脱脂性が劣り、一方5μ以上では塗料密着性、加工性の低下が著るしい。折り曲げや深絞り加工、塗装をほどこさないときには5μ以上の膜厚でも差し支えないことは勿論である。膜厚の調整は、使用する溶液のリチウムシリケート濃度と有機高分子濃度、あるいは金属板に付着した溶液を乾かすゴムロールのロール間隙によつて行なわれる。

以上、本発明の処理法の最適条件の範囲をまとめると、次のようになる。

(1) 処理液の組成

(i) 珪酸または珪酸塩と水酸化リチウムから成る水溶性または水分散性リチウムシリケート 2~500 g/l

(ii) (i)の珪酸または珪酸塩：水酸化リチウムのモル比 20：1~1：1

(iii) 水溶性または水分散性有機高分子 1~100 g/l

(iv) (i)のリチウムシリケート：(iii)の有機高分子

(3)

特公 昭44-19686

5

の重量比 100:1~1:1

(2) 処理液の温度 30~70℃

(3) 形成される乾燥皮膜厚み 0.05~5μ

以上本発明の処理によつて屋内、屋外曝露、塩水噴霧の耐食性が優れ、塗料密着性や加工性の良い皮膜が形成される。その効果は珪酸ナトリウムに水溶性あるいは水分散性有機高分子を添加したときに比べ、塩水噴霧試験による発錆までの時間は数倍以上長くなった。また塗料を塗装焼付後、深絞り加工し、セロテープ密着塗膜剥離試験による塗料密着性は、本発明の処理では塗膜は全く剝離しなかつたが、リチウムシリケート单独処理のものは、塗膜面積で40~80%の剝離を示した。また脱脂性テストとして、本発明の処理をした金属板に、高粘度のプレス油を塗布し、深絞り加工後、脱脂をしたが、本処理をほどこさないものに比べて、優れた脱脂性を示した。

本発明の処理によつて得られる保護皮膜に添加されている有機高分子は、微視的には多孔質状態にあるリチウムシリケートの空隙を埋め、しかも一層すぐれた可撓性を与えると同時に金属や塗料との結合を強固にする作用をもち、かつ乾燥することによつて、リチウムシリケートと有機高分子と、その他の添加剤とが強固に結合して不溶性の保護皮膜が形成されるものと考えられる。したがつて、皮膜の厚さが小さくてもすぐれた耐食性を示し、かつ脱脂性や深絞りのような強い加工性、その上に塗装した場合の塗料密着性にもすぐれた効果を与えるものと考えられる。

また塗膜の密着性をさらに向上させる場合には、上記組成の水溶液に無機のアンモニウム塩と脂肪族の飽和アルデヒドを添加するとか、被処理物が加工、塗装されない場合には膜厚を5μ以上にするなどの応用も効果的である。

次に実施例を掲げて、本発明を詳述する。

実施例 1

鉄鋼板を7%水酸化ナトリウム水溶液中で70℃、電流密度4A/dm²で10秒間陰極的に洗浄、水洗し、7%硫酸中室温で5秒間浸漬して水洗する。これを次に示すようなクロム酸処理を行い水洗後本発明の処理を行った。

クロム酸処理条件

無水クロム酸 50g/l
硫酸 0.5g/l
処理温度 50℃

6

陰極電流密度 20A/dm²

処理時間 5秒

本発明の処理

珪酸ナトリウム：水酸化リチウムのモル比が

20:1のリチウムシリケート 1g/l

カルボキシメチルセルロースのアンモニウム

塩 1g/l

(リチウムシリケート：有機高分子 1:1)

処理温度 50℃

浸漬・乾燥後の膜厚 約0.05μ

本発明の処理によつて耐食性、脱脂性ならびに塗料密着性が著しく改善された。すなわち、JIS-Z-2371に規定された塩水噴霧試験では、本発明の処理を行わない場合は、8時間で発錆を認めたが、本発明の処理がほどこされたものは24時間経過しても発錆は認められない。また、温度40℃、相対湿度90%の雰囲気中に積み重ねた状態で放置すると、本発明の処理を行わない場合、20時間で全面に皮膜の変色が認められるが、本発明の処理を施したものは40時間経過しても皮膜の変色は認められない。さらに本発明の処理を施したものを試料の内側に径2mmの丸棒をあてて180°折り曲げ加工した後に上記雰囲気中で40時間放置したが、変色発錆は認められなかつた。これは本発明の処理の皮膜が、加工性に優れることを示している。

また脱脂性の試験として、試料に日本工作油#640のプレス油を約30mg/dm²塗布したのち、トリクレソル蒸気で約2分間脱脂し、ついでメラミンアルキド系塗料を約300mg/dm²塗装焼付けする。焼付け後、塗膜を十文字に切りセロテープで剝離する場合、本発明の処理を行わないものは完全に塗膜は剝離するが、本発明の処理を行うと、塗膜の剝離は認められない。

実施例 2

実施例1と同様に鉄鋼板を脱脂、酸洗したのち、次に示すようなクロム処理を行い水洗後本発明の処理を行った。

クロム処理条件

無水クロム酸 250g/l
硫酸 2.5g/l
処理温度 55℃
陰極電流密度 30A/dm²
処理時間 10秒

本発明の処理

(4)

特公 昭44-19586

7

珪酸：水酸化リチウムのモル比が10：1の
リチウムシリケート 10 g/l
カルガキシメチルセルロースのアンモニウム
塩 1 g/l

(リチウムシリケート：有機高分子 10：1) 5

ホルマリン 50 g/l
アンモニア水 50 g/l

処理温度 50℃

浸漬・自然乾燥後の膜厚 約0.5μ

この試料を実施例1に示した同じ塩水噴霧試験 10
を行つた。その結果発錆までの時間は72時間以
上であつたのに対し、本発明の処理を行なかつ
たものは6時間であつた。また加工性、脱脂性
についても実施例1と同様の試験を行つたが本発明
の処理を施したものは良好な結果を示した。

さらに塗料密着性試験として、変性アルキド系
塗料を試料に200mg/dm²塗布し、180
℃で20分焼付け後、絞り比20の深絞りカップ
に打ち抜き、カップの側面をセロテープ密着剥離
して塗膜の剥離状況を観察した。かつ本発明の処
理を施したものは塗膜剥離は全然認められなかつ
たのに対して、本発明の処理を施さないものは塗
膜面積の30%が剥離した。

実施例 3

後処理を施していない熔融亜鉛メッキ鉄板に、 25
次に示すような本発明の処理を行つた。

本発明の処理

珪酸カリウム：水酸化リチウムのモル比が
5：1のリチウムシリケート 100 g/l
ポリアクリルアミドと錯酸ビニルとの共重合 30
物 10 g/l

(リチウムシリケート：有機高分子 10：1)

処理温度 80℃

スプレイ、自然乾燥後の膜厚 約2μ

この試料を実施例1および2に示した同じ各種 35
試験を行つたが耐食性、脱脂性、加工性、塗料密
着性等、何れも良好な結果を示した。なお塩水噴
霧試験で本発明の処理を、施したものは72時間
後も白錆は発生しなかつたが、施さなかつた
ものは30分ですでに白錆の発生が認められた。

実施例 4

光沢電気亜鉛メッキ銅板(亜鉛メッキ量30mg/dm²)を次に示すようなクロメート処理
し、水洗後さらに本発明の処理を行つた。

クロメート処理条件

8

無水クロム酸 50 g/l
硫酸 1 g/l
処理温度 80℃
浸漬時間 2秒

本発明の処理

珪酸ナトリウム：水酸化リチウムのモル比が
1：1のリチウムシリケート 20 g/l

ゼラチン 2 g/l

(リチウムシリケート：有機高分子 10：1)

処理温度 70℃

コーコート後自然乾燥後の膜厚 約1μ

この試料を実施例1および2に示した同じ各種
試験を行つたが、耐食性、脱脂性、加工性、塗料
密着性は、何れも本発明の処理を施さないものに
比べて、非常に優れた結果を示した。なお塩水噴
霧試験で、本発明の処理を施したものは150時
間後も白錆の発生は認められなかつたが、施さな
かつたものは24時間で白錆の発生が認められ
た。

実施例 5

電気スズメッキ銅板(スズメッキ量0.251
h/B.B.)に次に示すような本発明の処理を
行つた。

本発明の処理

珪酸：水酸化リチウムのモル比が20：1の
リチウムシリケート 20 g/l
ポリアクリル酸 10 g/l
(リチウムシリケート：有機高分子 2：1)

処理温度 80℃

浸漬、自然乾燥後の膜厚 約1μ

この試料を実施例1および2に示した同じ各種
試験を行つた耐食性、脱脂性、加工性、塗料密着
性は、何れも本発明の処理を施さないものに比べ
て、非常に優れた結果を示した。

なお、塩水噴霧試験で、本発明の処理を施した
ものは、48時間経過しても発錆は認められなかつ
たが、施さなかつたものは10時間で発錆が認め
られた。

実施例 6

ニッケルメッキした銅板(ニッケルメッキ量8
mg/dm²)に次に示すような本発明の処理を
行つた。

本発明の処理

珪酸ナトリウム：水酸化リチウムのモル比が
5：1のリチウムシリケート 30 g/l

(5)

特公 昭44-19686

9

ポリアクリルアミド 5 g/l
 (リチウムシリケート：有機高分子 6：1)
 処理温度 25℃
 スプレー、自然乾燥後の膜厚 約1μ

この試料を実施例1および2に示した同じ各種試験を行つたが、耐食性、脱脂性、加工性、塗料密着性は、何れも本発明の処理を施さないものに比べて、非常に優れた結果を示した。なお塩水噴霧試験で本発明の処理を施したものは48時間経過しても発錆は認められなかつたが、施さなかつたものは4時間で発錆が認められた。

実施例 7

軟鋼板を実施例1に示すような脱脂、酸洗を行つた後、次に示すような本発明の処理を行つた。

本発明の処理

珪酸ナトリウム：水酸化リチウムのモル比が5：1のリチウムシリケート 500 g/l
 ポリビニルアルコール 10 g/l
 (リチウムシリケート：有機高分子 50：1)
 処理温度 60℃
 浸漬、ロール絞り、強制乾燥(200℃、2分

10

間)後の膜厚 約5μ

この試料を実施例1および2に示した同じ各種試験を行つたが、耐食性、脱脂性、加工性、塗料密着性は何れも優れた結果を示した。

なお塩水噴霧試験で、本発明の処理を施したものは48時間経過しても発錆は認められなかつたが、施さなかつたものは1時間で甚だしく発錆した。

特許請求の範囲

- 1 水溶性または水分散性の珪酸あるいは珪酸塩：水酸化リチウムのモル比が20：1～1：1の範囲にある水溶性または水分散性リチウムシリケート2～500 g/lと水溶性または水分散性有機高分子1～100 g/lとを含み、そのリチウムシリケート：有機高分子の重量比が100：1～1：1の範囲にある組成からなる水溶液に金属板を浸漬あるいはスプレーなどで0.05～5μの膜厚に塗布し、耐食性、塗料密着性、脱脂性および加工性の良い皮膜を形成せしめることを特徴とする金属板の保護皮膜形成法。